

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-154352

(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

G11B 7/24

(21)Application number : 08-310723

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.11.1996

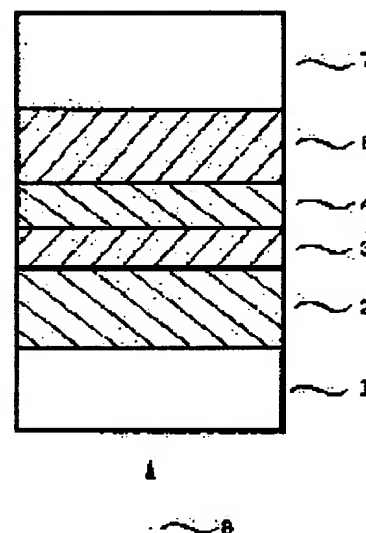
(72)Inventor : SUZUKI MASARU  
OYAMA AKIHIKO  
UCHIYAMA KIMIKO

## (54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the excessive rise of the temp. of a recording layer and to prevent the deformation of protective layers by forming each of the protective layers with a material contd. a specified compd such as CuO or Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**SOLUTION:** This optical information recording medium has a transparent substrate 1, a recording layer 3 formed on the substrate 1 and 1st and 2nd protective layers 2, 4 formed as deformation resistant layers on both sides of the recording layer 3. The recording layer 3 varies its optical constant by the generation of heat due to irradiation with light and performs information recording and erasure. The 1st protective layer 2 is formed with a ZnS-SiO<sub>2</sub> mixture contg. at least one kind of compd. selected from among CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO and the 2nd protective layer 4 is formed with ZnS or a ZnS-SiO<sub>2</sub> mixture contg. at least one kind of such compd. The deformation of the protective layers is prevented and high adhesion to the recording layer 3 and superior repetitive characteristics are ensured.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-154352

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 4

5 3 5

F I

G 1 1 B 7/24

5 3 4 K

5 3 5 B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平8-310723

(22) 出願日

平成8年(1996)11月21日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 鈴木 勝

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 大山 明彦

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 内山 貴美子

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

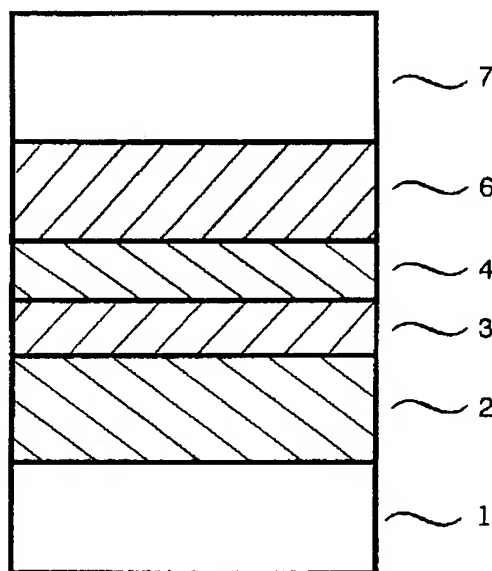
(74) 代理人 弁理士 森 哲也 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光学情報記録媒体

(57) 【要約】

【課題】相変化型光ディスクにおいて、記録・消去の繰り返しによる、熱負荷に起因する保護層の変形を抑える。

【解決手段】記録層3の両側に設けられた第一保護層2、および第二保護層4を、CuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびNiOの少なくとも一種を含む材料で形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な基板と、この基板の上に直接的または間接的に形成され、且つ光照射による発熱で光学定数が変化することにより情報の記録および消去がなされる記録層と、この記録層の直上および直下のいずれか一方に形成された保護層とを備えた光学情報記録媒体において、前記保護層は、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、および $\text{NiO}$ からなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む材料で形成された耐変形層であることを特徴とする光学情報記録媒体。

【請求項2】 透明な基板と、この基板の上に形成された第一保護層と、この第一保護層の上に形成され、且つ光照射による発熱で光学定数が変化することにより情報の記録および消去がなされる記録層と、この記録層の上に形成された第二保護層と、この第二保護層の上に形成された反射層とを備えた光学情報記録媒体において、第一保護層および第二保護層の少なくともいずれかは、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、および $\text{NiO}$ からなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む材料で形成された耐変形層であることを特徴とする光学情報記録媒体。

【請求項3】 第一保護層は $\text{ZnS}$ を主成分とする材料で形成され、第二保護層は耐変形層であることを特徴とする請求項2記載の光学情報記録媒体。

【請求項4】 透明な基板と、この基板の上に形成された第一保護層と、この第一保護層の上に形成され、且つ光照射による発熱で光学定数が変化することにより情報の記録および消去がなされる記録層と、この記録層の上に形成された第二保護層と、この第二保護層の上に形成された第三保護層と、この第三保護層の上に形成された反射層とを備えた光学情報記録媒体において、前記第三保護層は、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、および $\text{NiO}$ からなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む材料で形成された耐変形層であることを特徴とする光学情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、新規な光学情報記録媒体、詳しくは、レーザビーム等の光照射により情報を高速かつ高密度に記録、再生、消去することができ、消去特性や繰り返し特性に優れた光学情報記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光学情報記録媒体として実用化されつつある相変化型光ディスクは、温度変化により結晶質と非晶質との間で可逆的に相変化する記録材料を用いるため、照射するレーザビームのパワーを変化させるだけで、古い情報を消去しながら同時に新たな情報を記録する（以下、「オーバーライト」と称する）ことが出来るという利点を有している。このオーバーライトが可能な

相変化型光ディスクの記録材料としては、 $\text{In-Se}$ 系合金（*Appl. Phys. Lett.* 第50巻、667ページ、1987年）や $\text{In-Sb-Te}$ （*Appl. Phys. Lett.* 第50巻、16ページ、1987年）、 $\text{Ge-Te-Sb}$ 合金等のカルコゲン合金が主として用いられている。

【0003】このような相変化型光ディスクの記録・消去の原理は以下の通りである。すなわち、記録の際には、前述のような記録材料で形成された記録層に対して、レンズにより絞り込まれた高いパワーのレーザビームを照射することにより、この記録層を融点以上に昇温させて一旦溶融し（約500～600℃）、続いてレーザビームのパワーを下げる。これにより、記録層は急速に冷却されて非晶質状態になり、通常、約1μm程度のマークが記録層に形成されて室温で安定な状態となる。一方、消去の際には、このマークに弱いパワーのレーザビームを照射し、融点より低い温度に昇温することにより、非晶質状態のマークを結晶化させる。

【0004】上記のように、記録時に高いパワーのレーザビームが照射される相変化型光ディスクにおいては、耐熱性の低いディスク基板や接着層などの熱損傷を防ぐため、従来より、記録層の直上（反射層との間）および／または直下（基板との間）に保護層を設けている。そして、このような保護層の材料としては、一般に、金属あるいは半金属の酸化物、炭化物、フッ化物、硫化物、および窒化物やこれらの混合物が用いられている。

【0005】上記材料のうち $\text{ZnS}$ （硫化亜鉛）は、記録・消去特性および記録層との密着性の観点から、保護層材料として好ましいことが知られているが、実際に $\text{ZnS}$ のみからなる材料で保護層を形成すると、オーバーライトによる記録・消去の繰り返しによって $\text{ZnS}$ の結晶粒の粗大化が生じるため、耐熱性が不十分であることが分かった。

【0006】すなわち、前述のように、記録の際に記録層が溶融するために生じる記録層の固体-液体間の体積膨張や、保護層自身の熱膨張によって、保護層は熱変形し易い。そして、この熱変形は記録層の溶融中に起こるため、記録層材料をディスクの回転方向に流動させることになることから、保護層の熱変形が繰り返し特性の劣化につながるとされている。そして、保護層の変形を防ぐためには、①保護層として変形に耐えられる膜を形成する、②保護層を変形させる力が生じないようにすることが考えられる。

【0007】このような観点から保護層材料に要求される特性としては、

- (1) 変形強度の高い材料
- (2) 耐熱性が高い材料
- (3) 適切な熱伝導率を有すること
- (4) 記録層と高温で反応しないこと
- (5) 化学的に安定であること

(6) 使用波長域で透明であること

が挙げられる。ここで、(1)と(2)は①の思想に基づくものであり、(3)と(4)は②の思想に基づくものである。なお、(6)は、記録層の上側の保護層の場合には必ずしも必要な特性ではない。

【0008】そして、①の思想に基づいて、ZnSにSiO<sub>2</sub>等を添加した材料で保護層を形成することにより保護層の耐熱性を向上させる方法(特公平4-74785号公報参照)や、記録層と反射層との間に設ける保護層を二層に分けて、その一方をZnSにSiO<sub>2</sub>を混合した材料からなる層とし、他方をSiO<sub>2</sub>のみからなる層とすることによって、繰り返し特性を向上させる方法(特開平3-263626号公報参照)などが提案されている。

【0009】一方、相変化型光ディスクのオーバーライトによる記録・消去の際に、記録層は、初回の記録を除き、直前の記録・消去に応じて部分的に非晶質状態または結晶状態になっている。そして、通常の記録層材料は、結晶状態の方が非晶質状態より熱伝導率が高く、記録層で発生した熱の逸散は結晶状態にある部分の方が大きい。また、記録層以外の層による補正を行わない限り、記録層の吸収率は結晶状態より非晶質状態の方が高い。さらに、結晶状態にある部分を溶融するためには潜熱が必要である。

【0010】これらのことから、直前の記録により結晶状態となった記録層の部分に、直前の記録により非晶質状態となった部分と同等の記録マークを形成するには、結晶状態部分の方が非晶質状態部分よりも大きなエネルギーを必要とするにも関わらず、記録マーク形成のために必要な熱の吸収量は、結晶状態部分の方が非晶質状態部分よりも少ない。したがって、オーバーライトにより直前の記録で結晶状態となった部分に十分な熱を与えようとすると、非晶質状態の部分は必要以上に熱されるため、記録層の温度は必要以上に高くなることになる。そのため、オーバーライトの繰り返しによって、記録層の非晶質部分の劣化が早くなるとともに、記録層に接触している保護層は変形しやすくなる。

【0011】このような点を考慮して、非晶質状態と結晶状態とで、光吸収率が同じか結晶状態の方が高くなるようにする方法が各種提案されている。この方法の一つとして、本出願人は先に、記録層の上側にある保護層(第2保護層)の消衰係数(吸収係数)kが0.05～2.5の範囲にある光学情報記録媒体を出願した(国際公開番号 WO96/17344)。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、消衰係数が上記範囲にある材料で、前述の保護層に必要とされる特性(1)～(5)を全て満たす材料は少ない。これは、消衰係数kが大きい材料は一般的に金属的性質を有するため、熱伝導率が高すぎたり、高温で記録層と反応

を起こしたりするものが多いからである。また、消衰係数kが上記範囲にあるカルコゲン材料(Se、Te等)やSb、Biなどは、融点が低すぎるため特に耐熱性に劣るものである。

【0013】すなわち、記録層の上側にある保護層(第2保護層)の消衰係数を限定するだけでは、②の思想に基づき、記録層の温度が必要以上に高くないようにして保護層の変形を防ぐことはできなかった。

【0014】また、①の思想に基づいた前述の方法(特公平4-74785号や特開平3-263626号に記載の技術)によっても、オーバーライトの繰り返し回数が多くなると、急速な加熱・冷却の繰り返しによって保護層自体が変形し、この変形が記録層にダメージを与えてノイズ・ジッターの増大が生じるという問題は十分に改善されなかった。

【0015】本発明は、このような従来技術の問題点に着目してなされたものであり、保護層の材料を特定することにより保護層自体の変形を防止して、光学情報記録媒体の記録・消去特性と繰り返し特性を向上させることを課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1に係る発明は、透明な基板と、この基板の上に直接的または間接的に形成され、且つ光照射による発熱で光学定数が変化することにより情報の記録および消去がなされる記録層と、この記録層の直上および直下のいずれか一方に形成された保護層とを備えた光学情報記録媒体において、前記保護層は、CuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびNiOからなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む材料で形成された耐変形層であることを特徴とする光学情報記録媒体を提供する。

【0017】この光学情報記録媒体は、基板に、保護層(耐変形層)、記録層の順で薄膜が形成されたもの、または、基板に、記録層、保護層(耐変形層)の順で薄膜が形成されたものが含まれる。また、その上にさらに反射層が設けられているものや、基板と保護層(耐変形層)との間に補助層(例えば、基板との密着性を向上させる等の目的で設けられる)が設けられているものも含まれる。

【0018】請求項2に係る発明は、透明な基板と、この基板の上に形成された第一保護層と、この第一保護層の上に形成され、且つ光照射による発熱で光学定数が変化することにより情報の記録および消去がなされる記録層と、この記録層の上に形成された第二保護層と、この第二保護層の上に形成された反射層とを備えた光学情報記録媒体において、第一保護層および第二保護層の少なくともいずれかは、CuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびNiOからなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む材料で形成された耐変形層であることを特徴とする光学情報記録媒体を提供する。

【0019】この光学情報記録媒体は、基板に、第一保護層、記録層、第二保護層、反射層の順で薄膜が形成されたもので、第一保護層のみが耐変形層であるもの、第二保護層のみが耐変形層であるもの、第一保護層と第二保護層の両方が耐変形層であるものが含まれる。また、第一保護層が耐変形層である場合には、基板と第一保護層との間に補助層が設けてあってもよい。

【0020】この光学情報記録媒体は、請求項3に示すように、第一保護層はZnSを主成分とする材料（例えばZnSにSiO<sub>2</sub>を混合させたもの）で形成され、第二保護層は耐変形層であることが好ましい。

【0021】このような層構造の場合、記録層の直下の保護層（第一保護層）の膜厚は、50nm以上600nm以下であることが好ましく、生産性を考慮すると100nm以上400nm以下であることがより好ましい。また、記録層の直上の保護層（第二保護層）の膜厚は、2nm以上100nm以下であることが好ましく、繰り返し特性の観点からは、2nm以上50nm以下であることがより好ましい。

【0022】請求項4に係る発明は、透明な基板と、この基板の上に形成された第一保護層と、この第一保護層の上に形成され、且つ光照射による発熱で光学定数が変化することにより情報の記録および消去がなされる記録層と、この記録層の上に形成された第二保護層と、この第二保護層の上に形成された第三保護層と、この第三保護層の上に形成された反射層とを備えた光学情報記録媒体において、前記第三保護層は、CuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびNiOからなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む材料で形成された耐変形層であることを特徴とする光学情報記録媒体を提供する。

【0023】この光学情報記録媒体は、第一保護層および第二保護層がZnSを主成分とする材料で形成されていることが好ましい。なお、この光学情報記録媒体では、第三保護層のみでなく第二保護層も前記耐変形層としてもよいが、その場合の第二保護層は、記録層（TeやSe等のカルコゲン化合物）との密着性を向上させるため、前記CuO等の酸化物に加えてZnSなどのカルコゲン化合物を含む材料で形成することが好ましい。

【0024】このような層構造の場合、第二保護層と第三保護層の膜厚は、所望の光学特性及び記録感度が得られる値に設定される。一般的に、保護層自体の光吸収率を高めたい場合は第三保護層を厚くし、記録層との密着性や記録感度を高めたい場合は第二保護層を厚くした方がよい。

【0025】そして、これらのことと繰り返し特性の向上を両立させるために、第二保護層の膜厚は1nm以上50nm以下にすることが好適であり、さらに1nm以上20nm以下とすることがより好適である。また、第三保護層の膜厚は、記録感度とその光学特性の観点から適切な記録感度が得られるように定めれば良く、一般に

は1nm以上300nm以下が望ましく、線速が11m/s、記録感度が22mW以下、使用する半導体レーザの波長が830nmである場合には、例えば10nm～50nmの範囲が好適である。

【0026】このように、各層構成の光学情報記録媒体において、保護層をCuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびNiOからなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む材料で形成する（すなわち、耐変形層とする）ことにより、②の思想に基づき、記録層の温度が必要以上に高くないようにして保護層の変形を防ぐことができる。

【0027】また、前述の各光学情報記録媒体において、前記耐変形層を形成する材料は、CuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびNiOからなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物に加えて、金属のカルコゲン化合物を含むものであることが好ましい。

【0028】さらに、耐変形層を形成する材料に加えるカルコゲン化合物としては、ZnSを使用することが好ましい。記録層の直上または直下に形成される保護層の光学定数は、繰り返し特性に大きく影響するため、この保護層が、耐変形層としてCuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびNiOからなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物で形成される場合には、金属のカルコゲン化合物を含むことにより、光学定数を所望の値とすることができる。

【0029】記録層がTeやSe系のカルコゲン化合物である場合には、耐変形層をなす材料に含有させる金属のカルコゲン化合物として、特にZnS、ZnSe、ZnTe等を用いると、記録層との密着性が良くなるため好ましい。

【0030】耐変形層に金属のカルコゲン化合物を含有させる場合には、目的とするディスクの特性に応じて変わるが、酸化物（CuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびNiOからなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物）の合計含有率を、全体の1モル%以上70モル%以下の範囲とすることが好ましい。

【0031】前記含有率が1モル%未満であると、消衰係数kが小さくなりすぎるため、繰り返し特性の向上が十分に得られない。一方、前記含有率が70モル%を超えると、カルコゲン化合物の含有による密着性向上の作用が実質的に得られないとともに、保護層の熱伝導率が高くなりすぎて記録感度の低下を招く。また、前記含有率は、10モル%以上50モル%以下であることがより好ましく、20モル%以上50モル%以下であることがさらに好ましい。

【0032】なお、第一保護層と第二保護層を共に耐変形層として、両方とも金属のカルコゲン化合物と前記酸化物との混合材料で形成する場合には、それぞれ組成が異なるものであってもよい。

【0033】また、耐変形層を形成する材料として、前

述のCuOなどの酸化物と前記カルコゲン材料だけでなく、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 等の窒化物、 $\text{Sm}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SrS}$ 、 $\text{CeS}$ 等の硫化物、 $\text{SiC}$ や $\text{C}$ 等の炭化物、及び $\text{MgF}_2$ や希土類フッ化物等のフッ化物などを加えたものを用いることにより、耐熱性を高めて繰り返し特性を向上させることができる。この中では、特に $\text{SiO}_2$ を含むものであると、成膜速度が速いため好ましい。

【0034】本発明の光学情報記録媒体で使用される記録層材料としては、従来より公知である、 $\text{Sb-Te-Ge}$ 、 $\text{In-Sb-Te}$ 、 $\text{In-Sb-Te-Ag}$ 、 $\text{In-Se-Tl}$ 、 $\text{Ge-Te-Sn-Au}$ 、 $\text{Sb-Te-Ge-Pd}$ 、 $\text{Sb-Te-Ge-Nb}$ 等のTeまたはSeをベースとする合金が好ましい。中でも、 $\text{Sb-Te-Ge}$ 合金もしくは $\text{Sb-Te-Ge}$ 合金をベースにした合金系は、その組成により種々の結晶化速度を持つため、広い範囲のディスク線速度をカバーすることができる。

【0035】したがって、 $\text{Sb-Te-Ge}$ 合金または当該合金を主成分とした合金系を記録層材料に用いれば、本発明に含まれる各層構成の光学情報記録媒体において、第一保護層（記録層の直下の保護層）、第二保護層（記録層の直上の保護層）、および第三保護層の膜厚を大きく変化させることができるため好適である。

【0036】本発明の光学情報記録媒体で使用される好適な反射層材料としては、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Hf}$ 、及び $\text{Pd}$ 等の金属、及びこれらの合金が挙げられる。この中で、例えば、 $\text{Al-Ti}$ 合金、 $\text{Al-Cr}$ 合金、 $\text{Al-Si}$ 合金、 $\text{Al-Hf}$ 合金、 $\text{Al-Ta}$ 合金、 $\text{Al-Pd}$ 合金、 $\text{Al-Si-Mn}$ 合金等の合金系が特に好ましい。

【0037】このような保護層、記録層、反射層を基板上に形成する方法としては、従来より公知の方法、例えば、真空蒸着、スパッタリング法、CVD法いずれを採用してもよい。

【0038】これらの方法の中で、一般的には、蒸着法及びスパッタリング法が採用されるが、生産性を考慮すると蒸着法よりスパッタリング法の方が優れているため、量産設備にはスパッタリング法が多く利用されている。スパッタリング法で2種以上の混合物から成る膜を形成する方法としては、構成する物質を各々のターゲットからスパッタリングする共スパッタリング法、または、各々の物質の粉末を混合して焼結させたターゲットを用いる方法がよく利用される。

【0039】そして、保護層を、前述の酸化物（ $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、および $\text{NiO}$ 等の少なくともいずれか）のみからなる耐変形層として、スパッタリング法により成膜する場合には、当該酸化物をターゲットとして用いて成膜しても良いし、形成させる酸化物に対応する $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、および $\text{Ni}$ の少なくとも

いずれかを含む合金をターゲットとして用い、成膜装置内に酸素を導入することで、基板上で酸化反応を生じさせることにより当該酸化物の薄膜を形成してもよい。

【0040】前述の酸化物に金属のカルコゲン化合物を含む薄膜を、スパッタリング法で成膜する場合には、当該カルコゲン化合物と、形成させる酸化物に対応する $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、および $\text{Ni}$ の少なくともいずれかを含む合金をターゲットとして用い、成膜装置内に酸素を導入することで当該酸化物の薄膜を形成してもよい。また、当該酸化物とカルコゲン化合物とを混合したターゲットを用いるか、別々のターゲットを用いて成膜しても良い。

【0041】本発明の光学情報記録媒体で使用可能な透明基板としては、従来より光ディスクの基板として慣用されているものが挙げられるが、光学的特性が良好で機械的強度が大きく、かつ寸法安定性に優れるポリカーボネート製基板、やガラス基板などが好適である。

【0042】本発明の光学情報記録媒体は、また、反射層の上に膜の保護と強化のために、透明な樹脂層を形成することが好ましい。この材料としては、紫外線硬化樹脂（ウレタン系、アクリル系、シリコン系、ポリエステル系）またはホットメルト系の接着剤等を用いることができる。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について、具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。

〔実施例1〕以下のようにして、図1に示す層構成の相変化型光ディスク（光学情報記録媒体）を作製した。

【0044】まず、厚さ1.2mmで1.6 $\mu\text{m}$ のピッチの溝があらかじめ設けられているポリカーボネート製の基板1上に、 $\text{SiO}_2$ を全体の20mol%含む $\text{ZnS}$ と $\text{SiO}_2$ との混合物からなるターゲットを用い、RFスパッタリング法により150nmの第一保護層2を形成した。次に、この第一保護層2の上に、記録層3として25nmの $\text{Sb-Te-Ge}$ 系合金を形成した。

【0045】次に、No.11～No.14では、各サンプル毎に、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、または $\text{NiO}$ を全体の20mol%含む、 $\text{ZnS}$ と各酸化物との混合物からなるターゲットを用い、RFスパッタリング法により30nmの第二保護層4を形成した。また、No.15では、 $\text{SiO}_2$ を全体の20mol%含む $\text{ZnS}$ と $\text{SiO}_2$ との混合物からなるターゲットを用い、RFスパッタリング法により30nmの第二保護層4を形成した。

【0046】次に、この第二保護層4の上に、 $\text{Al}$ 合金の反射層6を150nm形成した。この上に紫外線硬化樹脂7をスピンコート法により10 $\mu\text{m}$ 塗布し、紫外線を当てて硬化させた。

【0047】このようにして得られた各サンプルを駆動装置にかけて、線速度約10m/sで回転させ、波長780nmのレーザビームにより、1.5T信号をオーバ

ーライトモード（記録パワー13mW、消去パワー6.5mW）で100回記録した。その後、同じトラックに4.0T信号を1回記録（オーバーライト）し、先に記録された1.5T信号の消去特性を調べた。

【0048】4.0T信号の記録は、レーザビームの記録パワーを一定（13mW）に、消去パワーを4mW～7mWの範囲で0.1mW毎に変化させて行った。また、消去パワーを変えて行った記録毎に、4.0T信号を1回記録する前後の1.5T信号のキャリア（RF信号強度）を測定し、その差を消去比として算出した。そして、各サンプル毎に、消去比が20dB以上となる消去パワーの最大値と最小値との差を算出し、これを消去パワーマージンと定義した。この消去パワーマージンが大きいほど、消去特性が高いことになる。

【0049】一方、前述のようにして得られた各サンプルを駆動装置にかけて、線速度約10m/sで回転させ、波長790nmのレーザビームにより、ランダムパターンの記録をオーバーライトモード（記録パワー13mW、消去パワー6mW）で20万回繰り返した後、ビットエラーレート（ビット誤り率）を測定した。

【0050】これらの結果を下記の表1に併せて示す。

【0051】

【表1】

No	ZnSに対する 添加材料	消去パワーマージン (mW)	繰り返し後の ビットエラーレート
11	CuO	2.5	$1 \times 10^{-5}$
12	Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.3	$3 \times 10^{-5}$
13	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	$2 \times 10^{-5}$
14	NiO	2.4	$4 \times 10^{-5}$
15	SiO <sub>2</sub>	1.9	$2 \times 10^{-3}$

この表から分かるように、本発明の実施例に相当するNo.11～No.14については、いずれのサンプルも消去パワーマージンが2.0mW以上あり、従来例に相当するNo.15（SiO<sub>2</sub>系）に比べて消去特性に優れている。

【0052】また、20万回後のビットエラーレートについても、本発明の実施例に相当するNo.11～No.14は、いずれのサンプルも $5 \times 10^{-5}$ 以下と良好であったが、従来例に相当するNo.5では、 $2 \times 10^{-3}$ となり、エラー訂正ができない状態であった。

〔実施例2〕第二保護層4を以下のようにして形成した以外は、前記第1実施例と同様にして、図1に示す層構成の相変化型光ディスクを作製した。

【0053】第二保護層4は、ZnSとCuOとSiO<sub>2</sub>との混合物からなり、且つSiO<sub>2</sub>を全体の20m

1%の割合で含み、且つCuOを全体の10～60mol%の割合で含むターゲットを用い、RFスパッタリング法により30nmの膜厚で形成した。すなわち、各サンプル毎に、ZnSとCuOとSiO<sub>2</sub>との混合物からなるが、ZnSとCuOの混合量が異なる第二保護層4を形成した。

【0054】そして、得られた各サンプルを用い、実施例1と同様にして、オーバーライトを20万回繰り返した後のビットエラーレートを測定した。その結果を下記の表2に示す。

【0055】

【表2】

No	SiO <sub>2</sub> 量 (mol%)	CuO量 (mol%)	繰り返し後の ビットエラーレート
21	20	10	$1 \times 10^{-4}$
22	20	20	$4 \times 10^{-5}$
23	20	30	$2 \times 10^{-5}$
24	20	40	$1.6 \times 10^{-5}$
25	20	50	$8 \times 10^{-6}$
26	20	60	$2 \times 10^{-3}$

この表から分かるように、CuOの混合量が20～50mol%の範囲にあるNo.22～No.25では、いずれのサンプルも20万回後のビットエラーレートが $5 \times 10^{-5}$ 以下と良好であり、繰り返し特性の高いものであった。また、CuOの混合量が10mol%であるNo.21は、20万回後のビットエラーレートが $1 \times 10^{-4}$ であり、従来例に相当する前述のNo.15（SiO<sub>2</sub>系）よりは繰り返し特性が高いものであった。なお、CuOの混合量が60mol%であるNo.26は、20万回後のビットエラーレートが $2 \times 10^{-3}$ であり、従来例に相当するNo.15と同等の結果であった。

【0056】したがって、ZnSとCuOとSiO<sub>2</sub>との混合物からなる第二保護層4については、使用するスパッタリングターゲットに含まれるCuOの混合量が10～50mol%の範囲であることが好ましく、20～50mol%の範囲であるとより好ましい。

〔実施例3〕以下のようにして、図2に示す層構成の相変化型光ディスクを作製した。

【0057】まず、厚さ1.2mmで1.6μmのピッチの溝があらかじめ設けられているポリカーボネート製の基板1上に、SiO<sub>2</sub>を全体の20mol%含むZnSとSiO<sub>2</sub>との混合物からなるターゲットを用い、RFスパッタリング法により150nmの第一保護層2を



形成した。次に、この第一保護層2の上に、記録層3として25nmのSb-Te-Ge系合金を形成した。

【0058】次に、SiO<sub>2</sub>を全体の20mol%含むZnSとSiO<sub>2</sub>との混合物からなるターゲットを用い、第一保護層2と同様の方法により10nmの第二保護層4を形成した。この第二保護層4の上に、No. 31ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるターゲットを用い、No. 32ではCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>からなるターゲットを用い、RFスパッタリング法によりそれぞれ20nmの第三保護層5を形成した。

【0059】次に、この第三保護層5の上に、Al合金の反射層6を150nm形成した。この上に紫外線硬化樹脂7をスピンコート法により10μm塗布し、紫外線を当てて硬化させた。

【0060】そして、得られた各サンプルを用い、実施例1と同様にして、オーバーライトを20万回繰り返した後のビットエラーレートを測定した。その結果を下記の表3に示す。

【0061】

【表3】

No.	第三保護層 の材料	繰り返し後の ビットエラーレート
31	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3.2 \times 10^{-5}$
32	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$2.8 \times 10^{-5}$

この表から分かるように、いずれのサンプルも20万回繰り返した後のビットエラーレートが $5 \times 10^{-5}$ 以下と良好であった。

【0062】このように、前記実施例1および2では、第一保護層2をZnSとSiO<sub>2</sub>の混合材料で形成し、第二保護層4をZnSまたはZnSとSiO<sub>2</sub>とを含む耐変形層としており、実施例3では、第一保護層2およ

び第二保護層4をZnSとSiO<sub>2</sub>の混合材料で形成し、第三保護層5を耐変形層としているため、保護層の変形が防止されるとともに記録層3との密着性が高く、繰り返し特性に優れたものとなっている。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではなく、前述のような各種層構成の光学情報記録媒体において、保護層を耐変形層としている全てのものを含むものである。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光学情報記録媒体によれば、保護層をCuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびNiOからなる群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む材料で形成する（すなわち、耐変形層とする）ことにより、記録層の温度が必要以上に高くないようにして保護層の変形を防ぐことができる。その結果、繰り返し特性が改善されるため、記録データの信頼性が高くなり、信号品質の優れた光学情報記録媒体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における光学情報記録媒体の層構造（記録層両面の保護層と反射層とを有する4層構造）を示す断面図である。

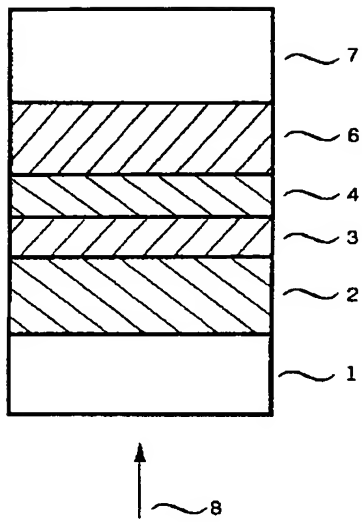
【図2】本発明の一実施例における光学情報記録媒体の層構造（記録層両面の保護層、第三保護層、および反射層を有する5層構造）を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第一保護層
- 3 記録層
- 4 第二保護層
- 5 第三保護層
- 6 反射層
- 7 紫外線硬化樹脂層
- 8 入射光



【図1】



【図2】

